

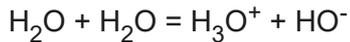
# Guide et rappel de cours avant les exercices

## Réactions acide/base:RAPPEL DE COURS

SOURCE: <http://www.chimix.com/T-fiches/acide0.htm>

### 1- Autoprotolyse de l'eau :

L'autoprotolyse de l'eau est la réaction entre deux molécules d'eau suivant le bilan :



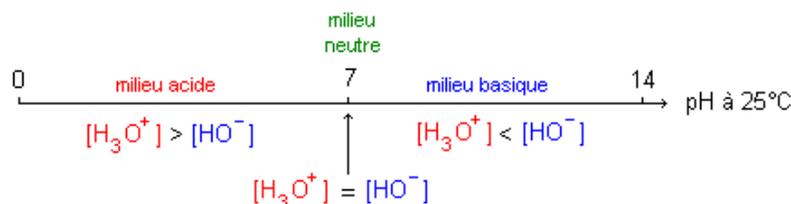
Cette réaction est très peu avancée ( $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est très faible). On remarquera que:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$  la solution étant électriquement neutre.

Le produit ionique de l'eau est la constante d'équilibre associée à l'équation d'autoprotolyse de l'eau. Cette constante est notée  $K_e$ .

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-]$$

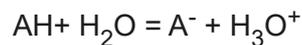
$K_e$  s'exprime sans unité alors que les concentrations sont exprimées en  $\text{mol.L}^{-1}$ .  $K_e$  ne dépend que de la température. à  $25^\circ\text{C}$ , on a:  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ . ( $K_e$  croît lorsque la température augmente).

### 2- Echelle usuelle des pH :



### 3- Constante d'acidité $K_a$ :

La constante d'acidité  $K_a$  est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un acide avec l'eau.



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Et comme:  $\text{p}K_a = -\log K_a$

cette relation peut s'écrire :  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$ .

## Utilité de la constante d'acidité.

Le  $K_A$  (ou le  $pK_A$ ) caractérise un couple. Il permet de comparer la force de l'acide et la force de la base conjuguée à la force de l'acide et de la base d'un autre couple.

L'acide d'un couple est d'autant plus fort que le  $K_A$  du couple est grand (ou que le  $pK_A$  est faible).

La base d'un couple est d'autant plus forte que le  $K_A$  du couple est faible (ou le  $pK_A$  grand)

\* [Comparer la force relative de deux acides](#) : un acide  $A_1H$  est plus fort qu'un acide  $A_2H$ , si, à concentrations égales, le taux d'avancement de sa réaction avec l'eau est plus grand que celui de la réaction de l'acide  $A_2H$  avec l'eau. Soit  $t_1 > t_2$ .

C'est à dire qu' **à concentration égale un acide est d'autant plus fort que son  $pK_a$  est plus proche de zéro** ( que sa constante  $K_a$  est grande)

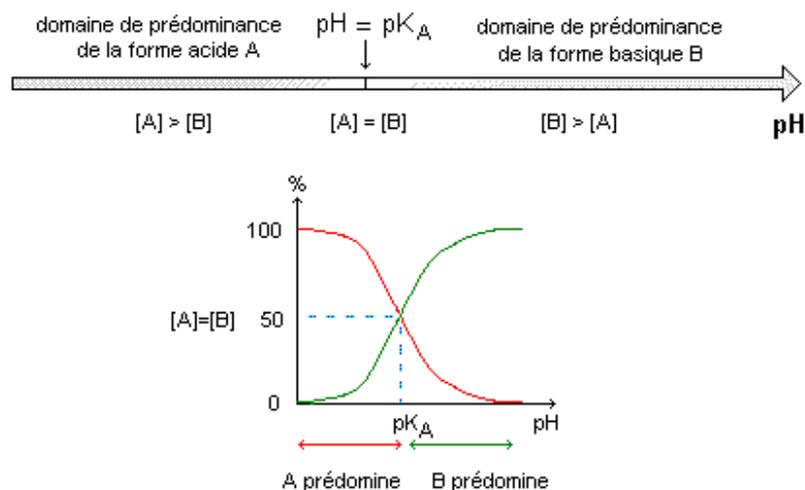
\* [Comparaison des pH des solutions de deux acides de forces différentes](#) : pour des solutions de mêmes concentrations, l'acide le plus fort est celui dont le taux d'avancement final est le plus élevé. Donc c'est celui pour lequel  $[H_3O^+]$  est la plus élevée.  $[H_3O^+]$  et pH varient en sens inverses ( $pH = -\log[H_3O^+]$ ). Donc **l'acide le plus fort est celui pour lequel le pH est le plus faible.**

\* [Comparer la force relative de deux bases](#) : une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité  $K_a$  associée au couple acide/base auquel elle appartient est plus petite ou que le  $pK_a$  correspondant est plus grand.

A concentrations égales, la base la plus forte est celle dont la solution a le pH le plus élevé.

## 4- Diagramme de prédominance et distribution des espèces acido-basiques :

Une espèce A est prédominante par rapport à une espèce B si :  $[A] > [B]$



Un indicateur coloré est un couple acide/base conjuguée (on le notera:  $\text{InH} / \text{In}^-$ ), dont la forme acide  $\text{InH}$  et la forme basique  $\text{In}^-$  ont des couleurs différentes en solution. On admet que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme acide  $\text{InH}$  si:  $[\text{InH}] > 10[\text{In}^-]$ . Soit  $K_a$  la constante d'acidité associée à ce couple. La solution aura la couleur de la forme acide si :  $[\text{In}^-] / [\text{InH}] < 0,1$  soit  $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ .

De même la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme basique si :  $[\text{In}^-] > 10[\text{InH}] \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_a + 1$

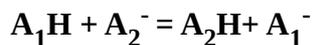
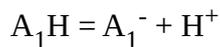
La solution prendra une couleur appelée teinte sensible (mélange des couleurs dues à la forme acide et à la forme basique) si:  $[\text{InH}]$  et  $[\text{In}^-]$  sont du même ordre de grandeur, donc si :

L'intervalle  $\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$  définit la zone de virage.

## 5- Constante d'équilibre K associée à une réaction acido-basique.

### Equation de la réaction.

Une réaction acido-basique est un transfert de proton entre l'acide  $\text{A}_1\text{H}$  d'un couple  $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$  et la base  $\text{A}_2^-$  d'un couple  $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$ . L'équation de la réaction peut être considérée comme la somme des deux demi-équations relatives à chaque couple.



$$K = \frac{[\text{A}_2\text{H}][\text{A}_1^-]}{[\text{A}_2^-][\text{A}_1\text{H}]} = \frac{[\text{A}_2\text{H}]}{[\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \frac{[\text{A}_1^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}_1\text{H}]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}$$

La transformation est favorisée dans le sens où l'équation est écrite (de la gauche vers la droite) si  $K > 1$ . Elle est favorisée dans le sens inverse (de la droite vers la gauche) si  $K < 1$ .

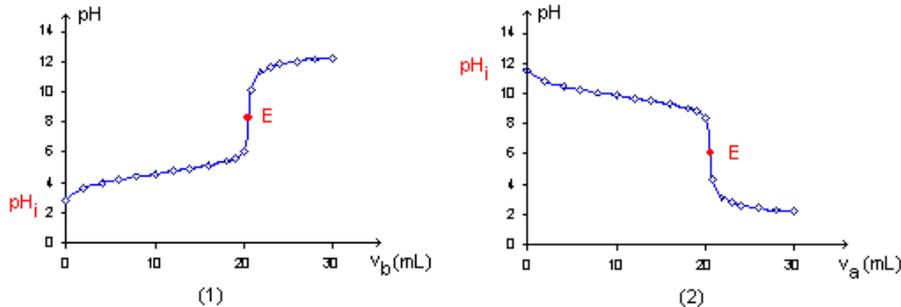
La transformation peut être considérée comme totale dans le sens 1 (de la gauche vers la droite) si  $K > 10^4$ .

La transformation peut être considérée comme totale dans le sens 2 (de la droite vers la gauche) si  $K < 10^{-4}$ .

## 6- Titrages acido-basiques :

Titre une solution d'acide consiste à déterminer la concentration de l'acide dans cette solution. On utilise pour cela une solution de base de concentration connue appelée solution titrante.

Allure générale de la courbe de titrage. ( suivi pHmétrique)



A l'équivalence E, la quantité de matière de l'espèce à titrer et la quantité de matière de l'espèce titrante ont été mélangées et ont réagi dans les proportions stœchiométriques. Avant l'équivalence la solution titrée est en excès dans le becher ; après l'équivalence la solution titrante est en excès dans le bécher.

On écrira à l'équivalence E : Qté de matière d'acide = Qté de matière de base soit:

$$C_a V_a = C_b V_b$$

### Repérage du point équivalent.

**La méthode des tangentes parallèles, la méthode de la dérivée qui nécessite l'utilisation d'un ordinateur** ( la dérivée passe par un maximum, pic étroit) et l'utilisation d'un indicateur coloré (on parle alors d'un titrage colorimétrique); on choisit un indicateur coloré tel que le point équivalent se situe dans sa zone de virage.

### pH à l'équivalence :

\* Titrage d'une solution d'acide faible AH par une solution de base forte représentée par l'ion HO<sup>-</sup>.

L'équation de la réaction est : **AH + HO<sup>-</sup> --> A<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O**

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces AH et HO<sup>-</sup> ont totalement disparu. La solution ne contient alors que la base A<sup>-</sup>. Le pH est donc supérieur à 7.

\*Titrage d'une solution de base faible A<sup>-</sup> par une solution d'acide fort représentée par l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

L'équation de la réaction est : **A<sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> --> AH + H<sub>2</sub>O**

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces A<sup>-</sup> et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ont totalement disparu. La solution ne contient alors que l'acide AH. Le pH est donc inférieur à 7.

\*Titrage d'une solution d'acide fort (ou de base forte) par une solution de base forte (ou d'acide fort).

L'équation de la réaction est : **HO<sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> --> 2H<sub>2</sub>O**

le pH est celui de l'eau, c'est-à-dire 7 à 25°C.